

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246685

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B32B 27/34  
C08G 73/10  
C08L 79/08  
// B32B 15/08

(21)Application number : 10-046930

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 27.02.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOHIKO  
UEKIDO TAKESHI  
NISHINO TOSHIYUKI  
INOUE HIROSHI  
TAKAHASHI TAKUJI

## (54) AROMATIC POLYIMIDE FILM AND ITS LAMINATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film produced from biphenyltetracarboxylic acid dianhydride and phenylenediamine, having a specific thickness, a specific tensile elastic modulus, a specific elongation and a specific tear propagation resistance and having good supportability, tear resistance and flexure resistance.

SOLUTION: This film is produced from biphenyltetracarboxylic acid dianhydride (derivative) and phenylenediamine as main components, respectively, and has a thickness of 5-150  $\mu\text{m}$ , a tensile elastic modulus of 750-1,300 kg/mm<sup>2</sup> in a case having a thickness of 5-50  $\mu\text{m}$ , 650-1,200 kg/mm<sup>2</sup> in a case having a thickness of 50-100  $\mu\text{m}$  or 550-1,100 kg/mm<sup>2</sup> in a case having a thickness of 100-150  $\mu\text{m}$ , an elongation of 45-90%, and a tear propagation resistance (Elmendorf) of 350-1,500 g/mm in a case having a thickness of 5-50  $\mu\text{m}$  or 550-1,500 g/mm in a case having a thickness of 50-150  $\mu\text{m}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3346265

[Date of registration] 06.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 J 5/18  
B 3 2 B 27/34  
C 0 8 G 73/10  
C 0 8 L 79/08  
// B 3 2 B 15/08

識別記号  
C F G

F I  
C 0 8 J 5/18  
B 3 2 B 27/34  
C 0 8 G 73/10  
C 0 8 L 79/08  
B 3 2 B 15/08

C F G  
  
  
Z  
R

審査請求 未請求 請求項の数11 O L （全 9 頁）

(21)出願番号	特願平10－46930	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22)出願日	平成10年(1998) 2 月27日	(72)発明者	山本 智彦 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72)発明者	上木戸 健 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72)発明者	西野 敏之 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族ポリイミドフィルムおよびその積層体

(57)【要約】  
【課題】 ベースフィルムとして支持性が良好でしかも耐引き裂き性の良好な芳香族ポリイミドフィルム、および積層体を提供する。  
【解決手段】 ビフェニルテトラカルボン酸成分とフェニレンジアミンとを主成分とし、高弾性率で、伸びが45%以上で、かつ引き裂き伝播抵抗（エルメンドルフ）が大きい値を有する芳香族ポリイミドフィルム、および積層体を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体とフェニレンジアミンとをそれぞれ主成分として製造されたポリイミドからなり、厚みが  $5-150\mu\text{m}$  であって、引張弾性率が、厚みが  $5\mu\text{m}$  以上  $50\mu\text{m}$  未満の場合には  $750-1300\text{kg/mm}^2$  で、厚みが  $50\mu\text{m}$  以上  $100\mu\text{m}$  以下の場合には  $650-1200\text{kg/mm}^2$  で、厚みが  $100\mu\text{m}$  より大きく  $150\mu\text{m}$  以下の場合には  $550-1100\text{kg/mm}^2$  であり、伸びが  $45-90\%$  であり、かつ引裂き伝播抵抗（エルメンドルフ）が、厚みが  $5\mu\text{m}$  以上  $50\mu\text{m}$  未満の場合は  $350-1500\text{g/mm}$  であり、厚みが  $50\mu\text{m}$  以上  $150\mu\text{m}$  以下の場合は  $550-1500\text{g/mm}$  であることを特徴とする芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 2】 厚みが  $5-100\mu\text{m}$  であって、ガラス転移温度が  $400^\circ\text{C}$  以上である請求項 1 記載の芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 3】 加熱収縮率が  $0.002-0.4\%$  であり、比端裂抵抗値が  $14-25\text{kg}/20\text{mm}/10\mu\text{m}$  である請求項 1 記載の芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 4】 ポリイミド前駆体の溶液流延法によって連続的に製造されたものである請求項 1 記載の芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 5】 さらに  $0.1-5$  重量%の無機フィラーを含有する請求項 1 記載の芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 6】 絶縁破壊電圧が  $3\text{kV}$  以上である請求項 1 記載の芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 7】 TAB 用あるいは LOC 用である請求項 1 記載の芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 8】 FPC 用である請求項 1 記載の芳香族ポリイミドフィルム。

【請求項 9】 ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体とフェニレンジアミンとをそれぞれ主成分として製造されたポリイミドからなり、厚みが  $5-150\mu\text{m}$  であって、引張弾性率が、厚みが  $5\mu\text{m}$  以上  $50\mu\text{m}$  未満の場合には  $750-1300\text{kg/mm}^2$  で、厚みが  $50\mu\text{m}$  以上  $100\mu\text{m}$  以下の場合には  $650-1200\text{kg/mm}^2$  で、厚みが  $100\mu\text{m}$  より大きく  $150\mu\text{m}$  以下の場合には  $550-1100\text{kg/mm}^2$  であり、伸びが  $45-90\%$  であり、かつ引裂き伝播抵抗（エルメンドルフ）が、厚みが  $5\mu\text{m}$  以上  $50\mu\text{m}$  未満の場合は  $350-1500\text{g/mm}$  であり、厚みが  $50\mu\text{m}$  以上  $150\mu\text{m}$  以下の場合は  $550-1500\text{g/mm}$  である芳香族ポリイミドフィルムと導電体層とが直接あるいは接着層を介して結合されてなる積層体。

【請求項 10】 接着層が、熱可塑性接着剤もしくは熱硬化性接着剤からなる請求項 9 記載の積層体。

【請求項 11】 接着剤が、ポリイミド系接着剤、ポリ

イミド-エポキシ樹脂系接着剤、ポリイミドシロキサン-エポキシ樹脂系接着剤もしくはエポキシ樹脂系接着剤からなる請求項 10 記載の積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、主要単位としてビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体とフェニレンジアミンとを主成分として製造された芳香族ポリイミドからなる芳香族ポリイミドフィルム、そしてその芳香族ポリイミドフィルムを用いた導電体層積層体に関するものである。この発明は特に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体と p-フェニレンジアミンとを主成分として含有する芳香族ポリイミド前駆体（例えば、芳香族ポリアミック酸）の溶液を使用して、溶液流延法によって製膜して得られる、引張弾性率と伸びおよび引き裂き伝播抵抗（エルメンドルフ）とをいずれも高いレベルで併せもつ芳香族ポリイミドフィルムであって、特に高密度パターン化や半導体実装時のハンドリング性および実装を容易にする、長尺状の芳香族ポリイミドフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】芳香族ポリイミドフィルムは、耐熱性、耐寒性、耐薬品性、電気絶縁性、機械的強度等において優れた特性を有することから、種々の分野で広く利用されている。なかでも、ビフェニルテトラカルボン酸成分とフェニレンジアミン成分とからなる芳香族ポリイミドフィルムは、特に高耐熱性で高弾性率であることが知られている。従って、このようなタイプの芳香族ポリイミドフィルムは、特にその優れた耐熱性、弾性率に着目した場合、フレキシブルプリント配線用銅張基板（FPC）、テープ・オートメーテッド・ボンディング（TAB）用キャリアテープ、リード・オン・チップ（LOC）構造の LOC 用テープなどの製造に用いる支持体として適しているといえることができる。

【0003】しかし、このポリイミドフィルムが使用される前記分野では、より高精度でより高生産性の要求から、導電体（通常は銅箔）とポリイミドフィルムとを接着剤で積層した積層体の走行安定性（例えば、引き裂き発生の問題）、打ち抜き時のフィルムの座屈が問題とされている。そして、これらは、1 つにはポリイミドフィルムの伸びが小さいことに起因することが指摘されている。また、ポリイミドフィルムは、弾性率と伸びとが相反する性質となっており、弾性率の大きいフィルムは伸びが小さく、伸びの大きいフィルムは弾性率が小さいことが知られている。

【0004】このため、ポリイミドフィルムについて種々の改良がなされた。例えば、特開昭 61-264027 号公報にはビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p-フェニレンジアミンとから得られるポリイミドフィル

ムを低張力下に再熱処理して寸法安定なポリイミドフィルムを製造する方法が記載されている。また、特公平4-6213号公報には線膨張係数比（送り方向／直行方法）および送り方向の線膨張係数が特定範囲内にあり寸法安定性に優れたポリイミドフィルムが記載されている。さらに、特公昭62-60416号公報、特公昭63-5421号公報、特公昭63-5422号公報には、流延法での製膜時の芳香族ポリアミック酸フィルムの剥離性を改良する方法が記載されている。また、特公平3-20130号公報にはビフェニルテトラカルボン酸類およびピロメリット酸類とフェニレンジアミンおよびジアミノジフェニルエーテルとの3-4成分系ポリイミド膜が記載され、特開平4-198229号公報や特開平4-339835号公報には置換もしくは非置換の含窒素複素環化合物を添加する製造方法が記載されている。しかし、これらの公知技術では、得られる芳香族ポリイミドフィルムは線膨張係数や寸法安定性などの熱特性や引張弾性率は改善されるものの、伸びや引き裂き伝播抵抗（エルメンドルフ）が不十分であったり、逆に耐熱性や引張弾性率が低下する。

【0005】このため、テトラカルボン酸成分としてピロメリット酸二無水物とベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物あるいはビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを組み合わせ、ジアミン成分として直線性ジアミン（例えば、フェニレンジアミン）と屈曲性ジアミン（例えば、ジアミノジフェニルエーテル）とを組み合わせたポリイミドからなるフィルムを使用したTAB用テープや、有機りん化合物を含有させたポリイミドからなる耐屈曲性の改良されたポリイミドフィルム、あるいは端裂抵抗が20-70kgf/20mmのポリイミドフィルムからなる打ち抜き性に優れたフィルムが提案されている。すなわち、第1のTAB用テープは特開平5-263049号公報に、第2の耐屈曲性の改良されたポリイミドフィルムは特開平2-28257号公報に、さらに第3の打ち抜き性に優れたフィルムは特開平6-334110号公報にそれぞれ記載されている。しかし、これら公知のポリイミドフィルムは、伸びや引き裂き伝播抵抗（エルメンドルフ）が不十分であったり、引張強度や引張弾性率が小さく耐屈曲性も不十分であったり、あるいは接着性が不十分であったりしていずれも満足のいくものではない。

【0006】従って、従来の技術では、引張弾性率、伸びおよび引き裂き伝播抵抗（エルメンドルフ）を併せて満足する芳香族ポリイミドフィルムを得ることはできなかった。また、従来の技術では、実装時のハンドリングおよびパンチングを容易に行うことができなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、FPC、TABテープ、LOCテープ等の電気・電子部品

実装用の基板用途に好適に用いることができ、回路形成やICなどの電気・電子実装時や基板への実装時に実装時のハンドリングおよびパンチングが容易になる芳香族ポリイミドフィルム、およびその積層体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体とフェニレンジアミンとをそれぞれ主成分として製造されたポリイミドからなり、厚みが5-150 $\mu$ mであって、引張弾性率が、厚みが5 $\mu$ m以上50 $\mu$ m未満の場合には750-1300kg/mm<sup>2</sup>で、厚みが50 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下の場合には650-1200kg/mm<sup>2</sup>で、厚みが100 $\mu$ mより大きく150 $\mu$ m以下の場合には550-1100kg/mm<sup>2</sup>であり、伸びが45-90%であり、かつ引裂き伝播抵抗（エルメンドルフ）が、厚みが5 $\mu$ m以上50 $\mu$ m未満の場合は350-1500g/mmであり、厚みが50 $\mu$ m以上150 $\mu$ m以下の場合には550-1500g/mmであること

を特徴とする芳香族ポリイミドフィルムに関するものであり、またこの発明は前記芳香族ポリイミドフィルムと導電体層とが直接あるいは接着層を介して結合されてなる積層体に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

- 1) 厚みが5-100 $\mu$ mであって、ガラス転移温度が400℃以上である上記の芳香族ポリイミドフィルム。
- 2) 加熱収縮率が0.002-0.4%であり、比端裂抵抗値が14-25kg/20mm/10 $\mu$ mである上記の芳香族ポリイミドフィルム。
- 3) ポリイミド前駆体の溶液流延法によって連続的に製造されたものである上記の芳香族ポリイミドフィルム。
- 4) さらに0.1-5重量%の無機フィラーを含有する上記の芳香族ポリイミドフィルム。
- 5) 絶縁破壊電圧が3kV以上である上記の芳香族ポリイミドフィルム。
- 6) TAB用あるいはLOC用である上記の芳香族ポリイミドフィルム。
- 7) FPC用である上記の芳香族ポリイミドフィルム。
- 8) 接着層が熱可塑性接着剤もしくは熱硬化性接着剤からなる上記の積層体。

9) 接着剤がポリイミド系接着剤、ポリイミド-エポキシ樹脂系接着剤、ポリイミドシロキサン-エポキシ樹脂系接着剤もしくはエポキシ樹脂系接着剤からなる上記の積層体。

【0010】この発明において、ビフェニルテトラカルボン酸成分としては、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、これらのハロゲン化物、それらの二無



水物、またはそれらのエステルが使用できるが、なかでも 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好適に用いられる。ビフェニルテトラカルボン酸成分と併用可能な芳香族テトラカルボン酸成分としては、ピロメリット酸二無水物を挙げることができる。ピロメリット酸二無水物を併用する場合は、テトラカルボン酸成分中 50 モル%以下であることが好ましい。

【0011】この発明の効果を損なわない範囲で他の芳香族テトラカルボン酸成分を使用してもよい。このような芳香族テトラカルボン酸成分としては、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物などを挙げることができる。

【0012】この発明で使用するフェニレンジアミンは、o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、そして p - フェニレンジアミンのいずれであってもよい。この発明の効果を損なわない範囲で他の芳香族ジアミンを使用してもよい。このような芳香族ジアミン成分としては、ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2' - ビス[4 - (アミノフェノキシ)フェニル]1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテルなどを挙げることができる。

【0013】この発明において、芳香族ポリイミドフィルムは、厚みが 5 - 150  $\mu\text{m}$  であり、好ましくは 5 - 100  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 5 - 75  $\mu\text{m}$  である。芳香族ポリイミドフィルムの厚みがこの下限より小さいと自己支持性が低く、また上限より大きいと製造に多大なコストがかかる。また、芳香族ポリイミドフィルムの引張弾性率、伸びおよび引裂き伝播抵抗(エルメンドルフ)の値が前記の範囲外であると、この発明の目的を達成することができない。

【0014】また、芳香族ポリイミドフィルムのガラス転移温度、加熱収縮率または比端裂抵抗値が前記範囲内であると、種々の環境下においた場合の寸法安定性、ハンドリングが良好であり、導電体(例えば、銅箔)との

接着時に問題が生じにくい。

【0015】この発明の芳香族ポリイミドフィルムは、例えば以下のようにして製造することができる。好適には先ず前記ビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン、好適にはパラフェニレンジアミンとを N, N - ジメチルアセトアミドや N - メチル - 2 - ピロリドンなどのポリイミドの製造に通常使用される有機極性溶媒中で、好ましくは 10 - 80  $^{\circ}\text{C}$  で 1 - 30 時間重合して、ポリマーの対数粘度(測定温度: 30  $^{\circ}\text{C}$ 、濃度: 0.5 g/100 ml 溶媒、溶媒: N - メチル - 2 - ピロリドン)が 0.1 - 5、ポリマー濃度が 15 - 25 重量%であり、回転粘度(30  $^{\circ}\text{C}$ )が 500 - 4500 ポイズであるポリアミック酸(イミド化率: 5%以下)溶液を得る。

【0016】次いで、例えば上記のようにして得られたポリアミック酸溶液に、好適には、1, 2 - ジメチルイミダゾールを、特にポリアミック酸のアミック酸単位に対して 0.005 - 2 倍当量、好適には 0.005 - 0.8 倍当量、特に 0.02 - 0.8 倍当量程度の量含有させる。1, 2 - ジメチルイミダゾールの一部を、イミダゾール、ベンズイミダゾール、N - メチルイミダゾール、N - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、5 - メチルベンズイミダゾール、イソキノリン、3, 5 - ジメチルピリジン、3, 4 - ジメチルピリジン、2, 5 - ジメチルピリジン、2, 4 - ジメチルピリジン、4 - n - プロピルピリジンなどで置き換えてもよい。

【0017】上記のポリアミック酸溶液に、リン化合物を、好ましくはこのポリアミック酸 100 重量部に対して 0.01 - 5 重量部、特に 0.01 - 3 重量部、その中でも特に 0.01 - 1 重量部の割合で有機リン化合物、好適には(ポリ)リン酸エステル、リン酸エステルのアミン塩あるいは無機リン化合物を添加し、さらに好適には無機フィラーを、特にポリアミック酸 100 重量部に対して 0.1 - 3 重量部のコロイダルシリカ、窒化珪素、タルク、酸化チタン、燐酸カルシウム(好適には平均粒径 0.005 - 5  $\mu\text{m}$ 、特に 0.005 - 2  $\mu\text{m}$ )を添加してポリイミド前駆体溶液組成物を調製する。

【0018】このポリイミド前駆体溶液組成物を平滑な表面を有するガラスあるいは金属製の支持体表面に連続的に流延して前記溶液の薄膜を形成し、その薄膜を乾燥する際に、乾燥条件を調整して、温度: 100 - 200  $^{\circ}\text{C}$ 、時間: 1 - 30 分間乾燥することにより、固化フィルム中、前記溶媒及び生成水分からなる揮発分含有量が 30 - 50 重量%程度、イミド化率が 5 - 80%程度である長尺状固化フィルムを形成し、上記固化フィルムを支持体表面から剥離する。前記の固化フィルムを、さらに乾燥条件を調整して、温度: 室温(25  $^{\circ}\text{C}$ ) - 250

℃、時間：0.5-30分間程度乾燥する乾燥工程を加えてもよい。これらの乾燥工程の少なくとも一部で固化フィルムの幅方向の両端縁を把持して、場合によりさらに力を加えて、幅方向(TD)および両方向(MD、TD)を少し延伸してもよい。

【0019】次いで、固化フィルムの表面または両面にアミノシラン系、エポキシシラン系あるいはチタネート系の表面処理剤を含有する表面処理液を塗布または粉霧した後、さらに乾燥することもできる。表面処理剤としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノカルボニル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[ $\beta$ -(フェニルアミノ)-エチル]- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -フェニルアミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系や、 $\beta$ -(3,4-エポキシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系や、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネートなどのチタネート系などの耐熱性表面処理剤が使用できる。表面処理液は前記の表面処理剤を0.5-50重量%含む低級アルコール、アミド系溶媒などの有機極性溶媒溶液として使用できる。表面処理液はグラビアコート法、シルクスクリン、浸漬法などを使用して均一に塗布して薄層を形成することが好ましい。

【0020】この発明における芳香族ポリイミドフィルムは、次いで、好適にはキュア炉内において固化フィルムを高温に加熱して乾燥およびイミド化を完了させて得ることができる。すなわち、前記のようにして得られた固化フィルムを必要であればさらに乾燥して、乾燥フィルムの幅方向の両端縁を把持した状態で、キュア炉内における最高加熱温度：400-500℃程度の温度が0.5-30分間となる条件で該乾燥フィルムを加熱して乾燥およびイミド化して、残揮発物量0.4重量%以下程度で、イミド化を完了することによって長尺状の芳香族ポリイミドフィルムを好適に製造することができる。また、前記キュアリング工程の後、芳香族ポリイミドフィルムの片面あるいは両面をアルカリ処理した(例えば水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液浸漬後、酸洗浄・水洗・乾燥)後、前記の表面処理液を塗布し加熱・乾燥することによっても、同様にフィル表面を表面処理することができる。

【0021】上記のようにして得られた芳香族ポリイミドフィルムを、好適には低張力下あるいは無張力下に200-400℃程度の温度で加熱して応力緩和処理して、巻き取る。

【0022】前記の芳香族ポリイミドフィルムは、前述のポリアミック酸に1,2-ジメチルイミダゾールなど

を加えたポリイミド前駆体溶液を使用し、溶液流延法によって長尺状のフィルムとすることによって、引張弾性率、伸びおよび引裂き伝播抵抗(エルメンドルフ)がこの発明で規定する値をとるようにすることができる。芳香族ポリイミドフィルムの厚みが125 $\mu$ mより大きい場合には、好適には二層以上のポリイミド前駆体溶液を共押出法によって積層後、同様に乾燥・イミド化することによって厚みの大きい芳香族ポリイミドフィルムを製造することができる。

【0023】また、この芳香族ポリイミドフィルムの片面あるいは両面に熱融着性のポリイミド(好ましくはこのポリイミドのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が180-260℃である熱融着性ポリイミド)を与えるポリアミック酸を含む有機極性溶媒の溶液(場合によって前記の1,2-ジメチルイミダゾールなどを加えてもよい)である熱融着性のポリイミド前駆体溶液を前記の自己支持性フィルムに塗布するか、薄層用として共押出法によって積層後、同様に乾燥・イミド化(最高加熱温度：300-450℃程度であることが好ましい。)することによって熱融着性の薄層ポリイミド(好適には0.1-10 $\mu$ m、特に0.2-5 $\mu$ mの厚みであることが好ましい)を有する長尺状の芳香族ポリイミドフィルムを製造することもできる。このような熱融着性のポリイミドとしては、低弾性率[好適には1-250kg/mm<sup>2</sup>(25℃)]のポリイミドを与える芳香族テトラカルボン酸成分とベンゼン環を3個以上有する芳香族ジアミンとの組み合わせであって前記のガラス転移温度を与えるポリイミドが好ましく、例えば、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPER)との組み合わせが好適に挙げられる。この薄層ポリイミドはこの発明の芳香族ポリイミドフィルムの厚みの0.1-25%、特に0.5-10%程度であることが好ましい。あるいは、アルミニウム化合物(例えば、水酸化アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセテートのようなアルミニウムキレート化合物)、錫化合物[例えば、ジブチル錫アセテート、ビス(トリブチル錫)オキサイド、テトラブチル錫など)、ビスマス化合物あるいはアンチモニー化合物を溶媒(例えば、脂肪族あるいは芳香族炭化水素、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アミド系溶媒など)に溶解した溶液を塗布してもよい。この場合、アルミニウムなどの金属成分はフィルム中に1-10000ppm、特に1-1000ppmの割合で含有されることが好ましい。

【0024】この発明における芳香族ポリイミドフィルムは、そのままあるいは表面処理剤で処理していない場合は、必要であればコロナ放電処理、低温あるいは常圧プラズマ放電処理、紫外線照射処理、火炎処理で表面処理を施した後、接着剤を塗布あるいは接着剤のフィルムを積層して接着剤層を設けることができる。



【0025】上記芳香族ポリイミドフィルム、好適には芳香族ポリイミドフィルムの表面処理面に導電体を積層する方法としては、蒸着法、スパッタ法、メッキ法またはこれらの組み合わせで導電体を直接積層してもよく、あるいは接着剤を介して導電体を積層してもよい。接着剤を介して金属層を積層する場合の接着剤は、熱硬化性でも熱可塑性でもよく、例えばエポキシ樹脂、NBR-フェノール系樹脂、フェノール-ブチラール系樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、エポキシ-フェノール系樹脂、エポキシ-ナイロン系樹脂、エポキシ-ポリエステル系樹脂、エポキシ-アクリル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド-エポキシ-フェノール系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリイミド-エポキシ樹脂、ポリイミドシロキサン-エポキシ樹脂などの熱硬化性接着剤、またはポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系接着剤、ポリイミドシロキサン系接着剤などの熱可塑性接着剤が挙げられる。特に、ポリイミド接着剤、ポリイミド-エポキシ樹脂系接着剤、ポリイミドシロキサン-エポキシ樹脂系接着剤、エポキシ樹脂接着剤が好適に使用される。

【0026】この発明における導電体は、金属、例えばアルミニウム、銅、銅合金などが挙げられ、銅箔が一般的に使用される。銅箔としては、電解銅箔、圧延銅箔が挙げられ、その引張強度が $17\text{ kg/mm}^2$ 以上であるものが好ましい。また、その厚みは $8\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、厚み $3\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミド系接着剤あるいはポリイミド（シロキサン）-エポキシ樹脂系接着剤と表面粗度の少ない厚み $8\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の圧延または電解銅箔とを組み合わせ使用することが好ましい。

【0027】この発明の芳香族ポリイミドフィルムには直接、あるいは好適には接着剤を介して導電体を積層したのち、回路を形成してもよい。導電体に回路を形成する場合は、芳香族ポリイミドフィルムに直接あるいは接着剤を介して導電体を積層して導電体基板を製造した後、その導電体表面に例えばエッチングレジストを回路パターン状（配線パターン状）に印刷して、配線パターンが形成される部分の導電体の表面を保護するエッチングレジストの配線パターンを形成した後、それ自体公知の方法でエッチング液を使用して配線が形成されない部分の導電体をエッチングにより除去し、エッチングレジストを除去することによって行うことができる。回路パターン上面に直接あるいはシランカップリング剤のような表面処理剤で処理した後、コート材（液状物）を塗布した後加熱乾燥してコート層を形成してもよい。

【0028】

【実施例】以下にこの発明の実施例を示す。以下の各例において、ポリイミドフィルムの物性測定は以下の方法によって行った。なお、以下の測定値は特記した場合を除き $25^\circ\text{C}$ での測定値である。

(6)

特開平11-246685

【0029】伸び：ASTM D882-83に従って測定（MD）

引張弾性率：ASTM D882-83に従って測定（MD）

引裂き伝播抵抗（エルメンドルフ）：ASTM D1922-67に従って測定（MD）

【0030】ガラス転移温度：レオメトリック社製粘弾性アナライザー（RSA2）にて測定した動的粘弾性より $\tan\delta$ および $E'$ （ $\text{dyne/cm}^2$ ）から求めた。 $E'$ が二桁程度前後で下がるものをガラス転移温度とした。

引張強度：ASTM D882-83に従って測定（MD）

加熱収縮率：JIS C2318に従って測定（ $200^\circ\text{C}$ ）

絶縁破壊電圧：JIS C2318に従って測定して測定

【0031】端裂抵抗値：JIS C2318に従って測定（MD）端裂抵抗値（あるいは比端裂抵抗値）はJIS C2318に従って測定した試料（5個）の端裂抵抗値（あるいは比端裂抵抗値）の平均値を意味する。

具体的には、定速緊張形引張試験機の上部厚さ $1.00\pm 0.05\text{ mm}$ のV字形切り込み板試験金具の中心線を上部つかみの中心線に一致させ、切り込み頂点と下部つかみとの間隔を約 $30\text{ mm}$ になるように柄を取り付ける。幅約 $20\text{ mm}$ 、長さ約 $200\text{ mm}$ の試験片を金具の穴部に通して二つに折り合わせて試験機の下部のつかみにはさみ、1分間につき約 $200\text{ mm}$ の速さで引張り、引き裂けたときの力を端裂抵抗という。試験片を縦方向及び横方向からそれぞれ全幅にわたって5枚とり端裂抵抗の平均値を求め、端裂抵抗値として示す。比端裂抵抗値はフィルム厚み当たり（ $10\text{ }\mu\text{m}$ 換算）の端裂抵抗値を示す。

【0032】線膨張係数（ $50\sim 200^\circ\text{C}$ ）測定： $300^\circ\text{C}$ で30分加熱して応力緩和したサンプルをTMA装置（引張りモード、 $2\text{ g}$ 荷重、試料長 $10\text{ mm}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ ）で測定

引き裂き強さ： $7.5\text{ cm}\times 7.5\text{ cm}$ の正方形に切り取ったフィルムの1辺に、かみそり刃を使用して $5\text{ cm}$ の長さの切れ込みを入れた。その切れ込みの両側を引張試験機で、 $200\text{ mm}/\text{分}$ の速度で引張ったときの荷重を測定し、引き裂きが生じたときの荷重を引き裂き強さ（ $\text{g}$ ）とした。

【0033】曲げ剛性：純曲げ試験機（株式会社加藤鉄工製：KES-FB2）を使用して試料幅 $5\text{ cm}$ で測定した。

耐屈曲回数（MIT）：ASTM D2176に従って測定（MD）

接着強度：ポリイミドシロキサン-エポキシ樹脂系接着剤による接着 $18\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔（福田金属社製）とポリイミドフィルムとをポリイミドシロキサン-エポキシ

樹脂系接着剤〔ポリイミドシロキン（弾性率：75 kg/mm<sup>2</sup>）100重量部－エポキシ樹脂（油化シェル社製（EP807）43重量部－フェノールノボラック樹脂（明和化成社製）33重量部－硬化触媒0.2重量部からなる）を用いて、100℃－160℃に昇温した後160℃で4時間硬化して積層体を作製した。このサンプルについて、180°剥離強度を引張速度：50 mm/分で測定した。

【0034】銅積層体の引裂き試験：接着強度測定用に作製した積層体を、7.5 cm×7.5 cmの正方形に切り取り、その一辺に5 cmの長さの切れ込みを入れた。切れ込みの両側をクリップではさみ、片方のクリップを固定し、他方のクリップに70 gの重りをつけた。この状態で、1分間放置し、銅箔とポリイミドフィルムとの積層フィルムに引裂きが生じた場合を不良（×と表示）、生じない場合を良（○と表示）と評価した。

#### 【0035】実施例1

N, N-ジメチルアセトアミド100重量部に、p-フェニレンジアミン5.897重量部および3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物16.019重量部を加えて、窒素気流下、40℃で3時間攪拌し、重合反応させてポリマー濃度18重量%、ポリマーの対数粘度（測定温度：30℃、濃度：0.5 g/100 ml 溶媒、溶媒：N, N-ジメチルアセトアミド）が1.3、溶液粘度1800ポイズ（30℃、回転粘度計）のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液に、ポリアミック酸100重量部に対して0.1重量部の割合でモノステアリルリン酸エステルトリエタノールアミン塩および0.5重量部の割合（固形分基準）で平均粒径0.08 μmのコロイダルシリカを添加して均一に混合してポリアミック酸溶液組成物を得た。さらに、このポリアミック酸溶液組成物に、ポリアミック酸100重量部に対して1, 2-ジメチルイミダゾール2.39 kg（ポリアミック酸単位に対して0.1倍当量）を添加し、40℃で2時間攪拌し、ポリイミド前駆体溶液組成物を得た。

【0036】このポリイミド前駆体溶液組成物を、Tダイのスリットより連続的に押出し、平滑な金属支持体上に薄膜を形成した。この薄膜を140℃で20分加熱後、支持体から剥離させ、自己支持性フィルムを形成した。このフィルムの両端を拘束させた状態で、連続的に加熱炉を通過させた。この際、加熱炉内の滞留時間を13分、加熱炉内の最高加熱温度を480℃とした。このようにして長尺状で厚み50 μmの芳香族ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの物性、積層体（フィルム／接着剤／銅箔）の接着強度および引き裂きについての評価結果をまとめて表1に示す。

#### 【0037】実施例2

支持体上での加熱時間を13分とし、加熱炉内の滞留時間を8.6分とした他は実施例1と同様に実施して、長尺状で厚み50 μmの芳香族ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの物性、積層体の評価結果をまとめて表1に示す。

#### 【0038】実施例3

支持体上での加熱時間を10分とし、加熱炉内の滞留時間を6.5分とした他は実施例1と同様に実施して、長尺状で厚み50 μmの芳香族ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの物性、積層体の評価結果をまとめて表1に示す。

#### 【0039】比較例1

1, 2-ジメチルイミダゾールを添加しない他は実施例1と同様に実施して、長尺状で厚み50 μmの芳香族ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの物性、積層体の評価結果をまとめて表1に示す。

【0040】また、各例（実施例1-3、比較例1）で得られた芳香族ポリイミドフィルム（B面）と厚み18 μmの電解銅箔とを、エポキシ系接着剤（東レ株式会社、TE-5701）を用いて180℃、5分間の条件で接着し、接着強度を測定したところ、いずれも1.0 kg/cm以上の接着強度であった。

#### 【0041】

【表1】



	実施例			比較例, 1
	1	2	3	
フィルム厚み ( $\mu\text{m}$ )	50	50	50	50
引張弾性率 ( $\text{kg/mm}^2$ )	780	790	810	850
伸び (%)	60	56	54	43
引裂き伝播抵抗 ( $\text{g/mm}$ ) (エルメンドルフ)	830	820	760	510
ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	>400*	>400*	>400*	>400*
引張強度 ( $\text{kg/mm}^2$ )	54	48	49	48
加熱収縮率 (%)	0.05	0.05	0.06	0.07
絶縁破壊電圧 ( $\text{kV}$ )	9.5	9.4	9.5	9.5
端裂抵抗値 ( $\text{kg}/20\text{mm}$ )	82	82	83	66
比端裂抵抗値 ( $\text{kg}/20\text{mm}/10\mu\text{m}$ )	16.4	16.4	16.6	13.2
線膨張係数 ( $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )	1.3	1.3	1.1	1.4
引き裂き強さ ( $\text{g}$ )	26	28	25	16
耐屈曲回数 ( $\times 10^4$ 回) (MIT)	>10	>10	>10	5.6
接着強度 ( $\text{kg/cm}$ ) (B面)	1.4	1.4	1.3	1.5
積層体の引き裂き	○	○	○	×

>400\* : 400 $^{\circ}\text{C}$ より高い温度であることを意味する。

#### 【0042】実施例4

Tダイのスリットを変えて、厚み7.5 $\mu\text{m}$ の長尺状の芳香族ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムは、引張弾性率が1000 $\text{kg/mm}^2$ で、伸びが60%であり、かつ引裂き伝播抵抗(エルメンドルフ)が390 $\text{g/mm}$ であり、ガラス転移温度が400 $^{\circ}\text{C}$ 以上であり、加熱収縮率が0.06%であり、比端裂抵抗値、絶縁破壊電圧、線膨張係数、引き裂き強さおよび耐屈曲回数は実施例1のものと同等以上である。

#### 【0043】実施例5

アルミニウムトリアセチルアセチナートの2重量%トルエン溶液を自己支持性フィルムに塗布した他は実施例1と同様にして、フィルム中に65ppmの濃度でアルミニウムを含有する厚み50 $\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの物性は、実施例1と変わらなかった。このフィルムを使用し、ホルダーサイズに切り出して蒸着装置内に設置後、基板温度150 $^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下、原料銅純度4N、蒸着速度10-25オングストローム/秒の条件で0.2 $\mu\text{m}$ の厚みの銅層を堆積した。さらに、その上に電解メッキで10 $\mu\text{m}$ の銅層を形成した。この積層体について、2規定の塩酸で5分間浸漬後、測定したT-ピール強度(25 $^{\circ}\text{C}$ )2.5 $\text{kg/cm}$ であった。

#### 【0044】実施例6

1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンと2, 3, 3', 4'-ベフェニルテトラカルボン酸二無水物とをモル比1:1でN, N-ジメチルアセトアミド中、窒素流通下、25 $^{\circ}\text{C}$ で5時間反応させて薄層用のポリアミック酸溶液(溶液粘度: 約2000ポイズ)を得た。このポリアミック酸溶液を自己支持性フィルムの片面に塗布(薄層の厚み: 0.4 $\mu\text{m}$ )した他は実施例1と同様にして、厚み50.4 $\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの物性は、実施例1と変わらなかった。このフィルムを使用して実施例1と同様にして得た積層体は、90 $^{\circ}$ 剥離強度が2.0 $\text{kg/cm}$ であった。

#### 【0045】

【発明の効果】この発明は以上説明したように構成されているので、以下に記載のような効果を奏する。この発明の芳香族ポリイミドフィルムは、引張弾性率と伸びおよび引き裂き伝播抵抗(エルメンドルフ)とをいずれも高いレベルで併せもつので、ベース基材フィルムとして良好な支持性と、耐引き裂き性および耐屈曲性を有している。

【0046】また、この発明の積層体は、導電体とポリイミドフィルムとがしっかりと積層しており、良好な耐引き裂き性を有している。

・ ・ ・  
・ ・ ・  
・ ・ ・  
・ ・ ・

フロントページの続き

(72)発明者 井上 浩  
山口県宇部市西本町一丁目12番32号 宇部  
興産株式会社高分子研究所（宇部）内

(72)発明者 高橋 卓二  
山口県宇部市西本町一丁目12番32号 宇部  
興産株式会社高分子研究所（宇部）内

特  
許  
公  
報